

⑫ 公開特許公報(A)

平1-244847

⑬ Int.Cl.⁴
B 32 B 27/34

識別記号

庁内整理番号
7016-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)9月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミドフィルムまたはシートの積層体

⑯ 特 願 昭63-73850

⑰ 出 願 昭63(1988)3月28日

⑱ 発 明 者 山 下 敏 弘 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社
犬山工場内

⑲ 発 明 者 井 坂 勤 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社
犬山工場内

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉑ 代 理 人 弁理士 植木 久一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミドフィルムまたはシートの積層体

2. 特許請求の範囲

表面張力が35～49 Dyne-cmである二軸延伸ポリアミドフィルムまたはシートの少なくとも片面に接着改質層／印刷インキ層／接着剤層／シーラント層を順次設けたものであることを特徴とするポリアミドフィルムまたはシートの積層体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリアミドフィルムまたはシートの積層体に関するものであり、該ポリアミド積層体を形成する各層間の接着力が定常状態において良好であるとともに、たとえば水分含有食品や薬品等の包装袋などとして使用し、或は更に沸水処理やレトルト処理などの過酷な処理を加えても水分等の層間浸入による層間剥離等を生じない様なポリアミドフィルムまたはシートの積層体に関するものである。

〔従来の技術〕

二軸延伸ポリアミドフィルムまたはシート（以下フィルムで代表する）は強靱性、耐ピンホール性、耐圧曲性および耐熱性等に優れており、各種用途に汎用されている。そのうち例えばポリアミドフィルムを包装袋として使用する際には、一般的には二軸延伸ポリアミドフィルムの少なくとも片面に必要により印刷を施し、更に接着剤層を設けた上へドライラミネート法によってシーラント層を設けるか、あるいはAC剤層を設けた上に押出ラミネート法によりシーラント層を設けるなどしてポリアミドフィルム積層体とし、該積層体を用いて袋を作成し内容物を充填後開口部をヒートシールしてたとえば味噌や醤油などの調味料、スープやレトルト食品等の水分含有食品あるいは薬品などを包装して一般消費者に提供している。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが二軸延伸ポリアミドフィルム積層体を形成する各層の界面に水分が浸入すると、層間の

接着力が著しく低下し、包装袋として使用した場合破袋の原因となる。たとえばレトルト食品を液体処理あるいはレトルト処理する際は一層破袋しやすくなる。また包装製品の高級化につれて全面且つ多色刷り印刷が普及し、印刷インキ層の存在に基づく色々な問題も発生している。

また二軸延伸ポリアミドフィルム層とシーラント層の間に接着剤層を介在する場合、接着剤の種類によっては湿度によってその接着力に影響を受けやすいものがあり、特に湿分硬化型の接着剤ではその影響が顕著に表われ、冬季のような乾燥時においては十分な接着力が得られず、夏季のような多湿時には湿気が接着剤層に侵入して接着力を低下させる。

そこで本発明においてはポリアミドフィルム積層体における各層間の接着性が良好であるとともに湿潤時においても高い接着性が保たれるポリアミドフィルム積層体について検討した。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明とは表

面張力が35～49 Dyne/cmである二軸延伸ポリアミドフィルムの少なくとも片面に接着剤層／印刷インキ層／接着剤層／シーラント層を順次設けたものであることを構成要件とするものである。

【作用】

ところで二軸延伸ポリアミドフィルムに印刷インキ層あるいはシーラント層を設ける場合、フィルム表面をコロナ放電あるいはその他の方法で表面活性化処理して接着力の向上を図ることが行なわれている。表面が活性化されている場合は、第1表に示すように確かにポリアミド層と印刷インキ層との接着力は表面張力が高くなるほど高くなっている。

(以下(表))

第 1 表

表面張力	マルチセット61白印刷		
	テープ剥離	ひっかき法	もみテスト
36.8	×	△	△×
38.1	△×	△	△
44.3	△○	△○	△
49.0	○	△○	△○
55.0	○	△○	△○

- : インキ割れなし
- △○ : わずかに割れる
- △ : 半分程度割れる
- △× : ほとんど割れる
- × : 全て割れる

またシーラント層との接着力も第1図に示すように表面張力が高いほど高くなる傾向にある。尚第1表は二軸延伸ポリアミドフィルムとして東洋紡績社製N1100(厚さ15μm)を用い、該フィルムに東洋インキ社製マルチセット白を印刷し、二軸延伸ポリアミドフィルムの表面張力とセロテープ剥離テスト、爪によるひっかきテスト、20回もみテストとの関係調べた結果であり、第1図は同フィルムに接着剤層(AC剤:イソシアネート系樹脂)を用いLDP Eをラミネートした積層フィルムにおける二軸延伸ポリアミドフィルムの表面張力とシーラント層接着強度との関係を示す図である。

一方、前述と同様にして得た(第1図の説明参照)二軸延伸ポリアミド層とシーラント層の間に水分が浸入した場合の接着力を湿潤時接着力として調べてみると第2図に示すようになる。第2図から明らかな様に表面張力が高いほど湿潤時接着力は低下している。また検討の結果この傾向が湿潤時の破袋に大きく影響し、表面張力が高い

ほど破壊率が高いことも確認された。

そこで本発明者等が鋭意検討した結果、優れた湿潤時シーラント層接着強度を示す表面張力35～49 Dyne-cm、好ましくは35～43 Dyne-cmの二軸延伸フィルムを使用し、該フィルムに接着改質層を設けて該接着改質層上に印刷インキ層を施し、さらに印刷インキ層上に接着剤層を形成させたところ、二軸延伸ポリアミドフィルムと印刷インキ層との接着力および更にシーラント層との接着力にも優れるとともに、湿潤時シーラント層接着強度においても優れた性質を示すポリアミド積層体を得ることができた。

本発明で用いる二軸延伸ポリアミドフィルムの原料となるポリアミドはアミド結合を有する高分子化合物であり脂肪族ポリアミドでも芳香族ポリアミドであってもよく、代表的なポリアミドとしてはナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12、ポリエチレンイソフタラミド、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリ(ヘキサメチレンイソフタラミド/テレ

等の芳香族二塩基酸よりなり、アルコール成分の20～70%がエチレングリコールで残りの80～30モル%が1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等からなるポリエステル、特に酸成分の20モル%以上がテレフタル酸やイソフタル酸で残りがセバシン酸やアジピン酸から選ばれた1種以上からなり、アルコール成分の20～79モル%がグリコールからなり、有機溶媒に可溶な線状ポリエステルを用いる。またポリイソシアネートとしては少なくとも2個以上のイソシアネート基を含有するもので、2, 4-および2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルの反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ならびに芳香族のポリイソシアネートが一般的

フタラミド)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタラミド/モノメチルテレフタラミド)、ヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミドとイブシロンカプロラクタムとの共重合体、ヘキサメチレンテレフタラミドとヘキサメチレンアジバミドとの共重合体などが非限定的に例示される。

尚目的性能を損なわない限り前記ポリアミドに対して酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、顔料、帯電防止剤、界面活性剤等を配合することができる。

二軸延伸ポリアミドフィルム上に形成される接着改質層に用いる接着性樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ系樹脂、アクリル系等の樹脂およびこれらの共重合物あるいは混合物を使用することができる。例えばポリエステルとポリイソシアネートの混合物を用いる場合は、ポリエステルの構成する酸成分の80～20モル%がテレフタル酸で残りの20～80%がアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸やイソフタル酸、オルソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸

に用いられる。前記ポリエステルとポリウレタンの混合比は固形分比で100:5～10:100となるように配合するのが好ましく、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン等の有機溶媒に溶解して二軸延伸ポリアミドに塗布する。

塗布方法としてはグラビアロール法、リバースロール法、ロッド法、ディップ法等通常の塗布方法を採用し、固形分として0.01～0.5 g/cm²になるように塗布する。又接着改質層の塗布後40℃程度で熟成することによって、その効果は一段と向上する。

次に印刷に用いる印刷インキとしては、セルロール誘導体をバインダーとしたインキあるいは合成樹脂をバインダーとしたグラビアインキが主として用いられ、特に耐水性が要求される場合には、水酸基等の末端官能基を有する塩化ビニル、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオール等をバインダーとしたインキを、硬化剤を添加して用い、前記接着改質層上へ全面的または部分的あるいは任意の図柄として印刷インキ層を形成す

る。

また印刷インキ層上に設けられる接着剤層を形成する接着剤は、該接着剤層上に設けるシーラント層が押出ラミネートによって設けられる場合には、イソシアネート系接着剤が好ましく、例えば一液型としてジイソシアネートと多価アルコールとの反応物でNCO基を末端に有するポリウレタン又はNCO基を末端に有するプレポリマーなどがある。二液型としてはポリイソシアネートとポリオールあるいはOH基を末端に有するポリウレタンプレポリマーとを使用前に混合して用いる。シーラント層がドライラミネートによって積層される場合に用いられる接着剤としては、ビニル系、アクリル系、ポリアミド系、エポキシ系、ウレタン系などが挙げられるが、主としてポリイソシアネートとポリオールを使用直前に混合して用いるポリウレタン系接着剤が好ましい。接着剤層はこれらの樹脂の溶液あるいはエマルジョンを常法に従って塗布して形成する。

前記のようにして接着剤層が形成されたならば

ト（コロネート社、日本ポリウレタン社製）を100:10（固形分比）となるように混合し、固形分濃度4%になるように酢酸エチルで調整した混合液をグラビアコートにより 0.1 g/m^2 となるように塗布し乾燥後40℃で2日間熟成を行ない接着改質層を形成した。尚ブロッキング防止および滑性付与の目的で無機滑剤（サイロイド150、富士デビインソン社製）をポリアミド樹脂分に対し0.5%添加した。

さらに接着改質層上にグラビアインキ（ラミエース61白二液タイプ、東洋インキ社製）をグラビア印刷して印刷インキ層を形成し、次いで一液湿気硬化型AC剤（T-104、日本ソーダ社製）を塗布してAC剤層を形成した後常法に従ってLDPE押出ラミネートを行ないシーラント層を設け、ポリアミドフィルム積層体を形成し40℃で熟成した。得られたポリアミドフィルム積層体の常態保存（乾燥時および湿潤時）における接着力（剝離強度）を測定した結果を第2表に示す。

接着剤層上にシーラント層を設ける。シーラント層はLDPE、EVA、アイオノマー、PP等の合成樹脂を押出ラミネートあるいはドライラミネートにより設ける。

このようにして得られたポリアミド積層体は、二軸延伸ポリアミドフィルム表面の表面張力が低く、水に対する親和性が乏しいため、接着改質層と該フィルム表面との間に水分が浸入し難く、被包装物の水分あるいは沸水処理やレトルト処理時の水分等の影響に対して優れた耐水性が得られる。また印刷インキ層に対する接着性は接着改質層によって十分な接着力が得られ、従来両立が困難であった耐水性と印刷インキ層に対する接着力共に優れた積層体が得られる。

【実施例】

実施例1

表面張力が37 Dyne-cmの二軸延伸ポリアミドフィルムをテンター法により製造して該フィルムの片面に、線状ポリエステル樹脂（バイロン300、東洋紡績社製）およびポリイソシアネー

次にポリアミドフィルム積層体を内寸10cm×10cmの三方袋に製袋し、内部に水20ml、空気100mlを充填後開口部を密閉した。この密閉袋の沸水（ボイル）処理後の乾燥条件保存および湿潤条件保存における剝離強度およびボイルパンクテストを行なった結果を第2表に示す。

比較例1

表面張力53 Dyne-cmの二軸延伸ポリアミドフィルムをテンター法により製造し、該フィルムを用いた他は実施例1と同様に処理した。結果を第2表に示す。

比較例2

表面張力37 Dyne-cmの二軸延伸ポリアミドフィルムの片面に接着改質層を設けない他は実施例1と同様に処理し試験した。結果を第2表に示す。

（以下省略）

第 2 表

	測定部	剝離強度 (g / 15 sec)		三方袋 ボイルパンクテスト (パンク率)
		常 態	ボイル処理後	
		Dry / Wet	Dry / Wet	
実施例 1	無地部	810 / 290	800 / 240	10%
	印刷部	805 / 495	800 / 225	
比較例 1	無地部	809 / 45	805 / 32 *	100%
	印刷部	800 / 40	800 / 25 *	
比較例 2	無地部	450 / 220	455 / 200	70%
	印刷部	200 / 105	130 / 70	

(*: 剝離界面に水滴付着)

ボイルパンクテスト: n = 10

98 ~ 100℃ × 10分後のパンク率

ボイル処理条件: 5.5℃ × 30分

Dry の条件: 空気中にて測定、ボイル処理後のものは付着水分を拭きとって測定

Wet の条件: 剝離界面に水滴を滴下して測定

第2表から明らかなように本発明のポリアミドフィルム積層体は常態およびボイル処理後のいずれの場合も湿潤条件下に置いたときの剝離強度は比較例に比べてはるかに優れており、パンクテスト率も良好な結果を示している。

実施例 2

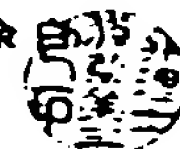
表面張力 37 Dyne-cm の二軸延伸ポリアミドフィルムをテンター法により製造し、該フィルムにエポキシ樹脂 (E1001、油化シェル社製) およびポリアミド樹脂 (Versamid 125、ヘンケル日本社製) の混合物を 75 : 25 (固形分比) となるように混合し、固形分濃度 5% になるようにメチルエチルケトン、イソプロピルアルコールで調整した混合物をグラビアコートにより固形分で 0.1 g/m² となるように塗布し、40℃で2日間熟成を行なった。さらにグラビアインキ (マルチセッ 61 白二液タイプ、東洋インキ社製) をグラビア印刷して印刷層を形成した後、一液湿気硬化型 AC 剤 (EL250、東洋インキ社製) を塗布し接着剤層を形成した後、常法により押出ラ

ミネートにより LDPE 層を設けた後 40℃で熟成した。この様にして得たポリアミドフィルム積層体を実施例 1 と同様にして剝離強度を測定した。結果を第3表に示す。

比較例 3

表面張力 53 Dyne-cm の二軸延伸ポリアミドフィルムを用いた他は実施例 2 と同様に処理し試験した。結果を第3表に示す。

(以下余



第 3 表

	測定部	剥離強度 (g / 15mm)	
		常 態	ボイル 処理後
		Dry / Wet	Dry / Wet
実施例 2	無地部	650 / 270	660 / 285
	印刷部	640 / 510	630 / 270
比較例 3	無地部	620 / 80	610 / 76
	印刷部	630 / 77	605 / 70

第3表から明らかなように表面張力が35～49 Dyne-cmであるものは水分が付着した際の剥離強度に優れていることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明は以上のように構成されているので本発明のポリアミドフィルム積層体は二軸延伸ポリアミドフィルム層と印刷インキ層およびシーラント層との接着強度が良好であるとともに湿潤時に

においてもこれらの層間の接着強度が高く保たれる。

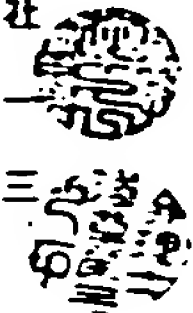
4. 図面の簡単な説明

第1図は二軸延伸ポリアミドフィルムの表面張力とシーラント層接着強度の関係を示す図、第2図は二軸延伸ポリアミドフィルムの表面張力と湿潤時シーラント層接着強度の関係を示す図である。

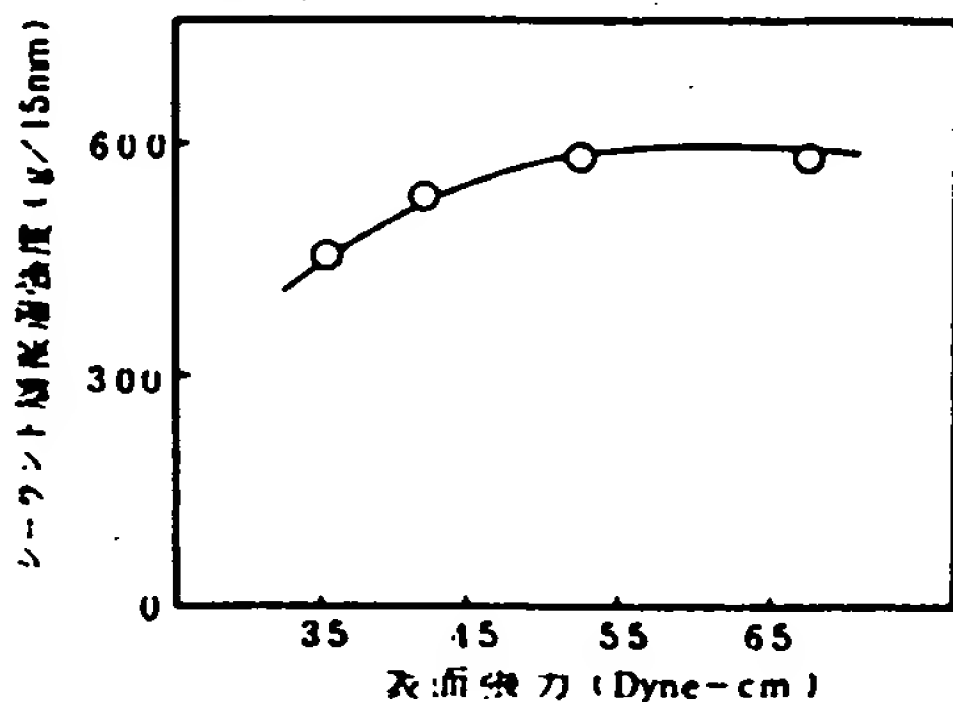
出願人 東洋紡績株式会社

代理人 弁理士 植木 久

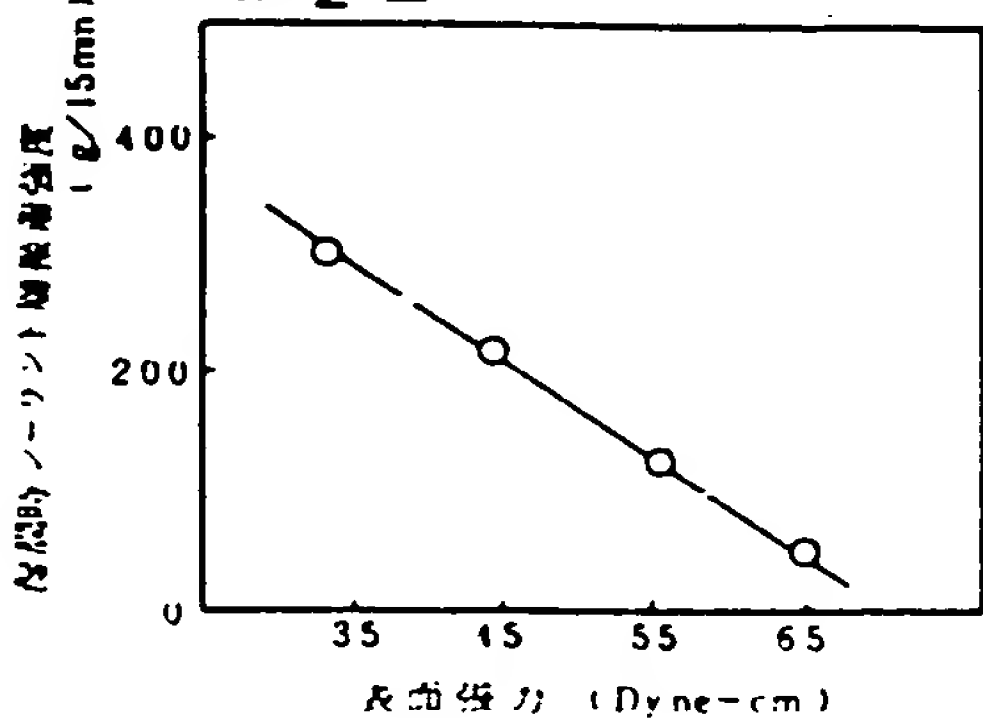
代理人 弁理士 浅草 栄三



第 1 図



第 2 図



手続補正書 (自発)

昭和63年 5月13日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許第 73850号

2. 発明の名称

ポリアミドフィルムまたはシートの積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(316) 東洋紡績 株式会社
代表者 浅 草 栄 三 郎

4. 代 理 人

住 所 大阪市北区堂島2丁目3番7号 06-644-037

氏 名 (7540) 弁理士 植 木 久 (他1名)
電話 (06) 3-3-2325

5. 補正命令の日付

(自発)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙「正誤表」の通り訂正します。

方 式
番 号



正 誤 表

頁	行	誤	正
10	1	ポリウレタン	ポリイソシアネート
12	19	バイロン300	バイロン300
14	4	乾燥	乾燥
15			別紙第15頁とを替えます。

表 2 表

	測定部	耐摩強度 (g/15mm)		三方錘 ボイルパンクテスト (パンク率)
		常 態	ボイル処理後	
		Dry/Wet	Dry/Wet	
実施例1	無地部	610/290	600/240	10%
	印刷部	605/495	600/225	
比較例1	無地部	609/45	605/22	100%
	印刷部	600/40	600/25	
比較例2	無地部	450/220	455/200	70%
	印刷部	200/105	120/70	

ボイルパンクテスト: n=10

98~100℃で×10分後のパンク率

ボイル処理条件: 95℃で×30分

Dry の条件: 空気中にて測定、ボイル処理後のものは付着水分を試きとって測定

Wet の条件: 耐摩界面に水滴を滴下した状態で測定